

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06063403

(43)Date of publication of application: 08.03.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/56
B01D 53/36

(21)Application number: 04223955

(71)Applicant:

NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing: 24.08.1992

(72)Inventor:

SUGA KATSUO
OKADA AKIHIDE

(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an exhaust gas cleaning catalyst to clean hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO), and nitrogen oxide (NOX) which are harmful components contained in an exhaust gas which is discharged out of an internal combustion engine of automobiles, etc.

CONSTITUTION: A catalyst for exhaust gas cleaning is composed of a first coating layer containing platinum or palladium and formed on an integrated structure type carrier and a second coating layer containing rhodium and formed on the first coating layer, and a metal oxide powder consisting mainly of 10-30mole% of cerium, 1-10mole% of neodymium, and 60-89mole% of zirconium as expressed in terms of metal is contained in the second coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-63403

(43)公開日 平成6年 (1994) 3月8日

(51)Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/56	3 0 1 A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4 A	9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-223955

(22)出願日 平成4年 (1992) 8月24日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 岡田 晃英

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 井理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を効率よく浄化する排ガス浄化触媒を得る。

【構成】 一体構造型担体上に設けた白金あるいはパラジウムを含んでなる第1コート層と、第1コート層上に設けたロジウムを含んでなる第2コート層からなり、第2コート層中に金属換算で10~30モル%のセリウムと、1~10モル%のネオジウムと、60~89モル%のジルコニウムとを主成分とする金属の酸化物粉末を含有した排ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一体構造型担体上に設けた白金あるいはパラジウムを含んでなる第1コート層と、第1コート層上に設けたロジウムを含んでなる第2コート層からなり、第2コート層中に金属換算で10～30モル%のセリウムと、1～10モル%のネオジウムと、60～89モル%のジルコニウムとを主成分とする金属の酸化物粉末が含有されたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を効率良く浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、内燃機関から排出される排ガス中のHC、CO、NO_xを浄化する排ガス浄化用触媒は種々提案されている。なかでも貴金属を活性成分とする排ガス浄化用触媒に酸化セリウムを添加すると、酸化セリウムが有するO₂ストレージ能により排ガス成分の酸化性、還元性が緩和され排ガス浄化に適した雰囲気が維持されることから、広く用いられている。しかしながら酸化セリウムを排ガス浄化用触媒へ添加した際、貴金属のうちロジウムが高温雰囲気中で酸化セリウムと好ましくない相互作用を起こし、高温耐久後にロジウムの触媒活性能が著しく悪化することが、従来から問題となっていた。

【0003】 上記問題点を解決する目的で、例えば、特開平2-43951号、あるいは特開平3-154635号公報に開示されているように、セリウムを酸化ジルコニウムに固溶し、場合によってはこれに安定剤としてイットリウム、カルシウムを添加したセリウム固溶型酸化ジルコニウムを使用する触媒が提案されている。これは、酸化ジルコニウムが、アルミナや酸化セリウムに比べロジウムの相互作用が小さいことに着目し、酸化ジルコニウム助触媒作用の大きいセリウムを添加して耐熱性向上、触媒性能向上を図ったものである。また、酸化ジルコニウムの熱安定性向上を目的とし、特開昭62-16354号公報には、酸化ジルコニウムに1種または2種以上の希土類元素を添加して触媒担体を製造することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の提案にあつては、

1) 酸化ジルコニウムの熱安定性を向上させるために添加する希土類元素としては種々考えられるが、どの希土類元素を用いるとロジウムの助触媒として優れたものとなるか不明である。

2) ロジウムの触媒性能を向上させるには、ロジウムとジルコニウム酸化物とを密に接触させるようにし、かつ

ロジウムに酸化セリウムを接触させない工夫が必要である。

等の問題点あるいは未解決な点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の問題点並びに未解決な点を解決すべく鋭意研究の結果、セリウムとネオジウムとを酸化ジルコニウムに固溶した酸化物粉末が、ロジウムの触媒作用を著しく向上させ、またこの際、セリウムとネオジウムとジルコニウムの比率に好適な値があることを同時に見出し、本発明を達成するに至った。

【0006】 即ち本発明の排ガス浄化用触媒は、一体構造型担体上に設けた白金あるいはパラジウムを含んでなる第1コート層と、第1コート層上に設けたロジウムを含んでなる第2コート層からなり、第2コート層中に金属換算で10～30モル%のセリウムと、1～10モル%のネオジウムと、60～89モル%のジルコニウムとを主成分とする酸化物粉末が含有されたことを特徴とする。

【0007】 本発明で用いられる前記規定量のセリウム、ネオジウムおよびジルコニウムの酸化物を主成分とする酸化物粉末は、セリウムとネオジウムとが酸化ジルコニウム中に十分に固溶していることを特徴とする。これは、該酸化物粉末のX線回折測定を行い、立方晶酸化セリウムおよび六方晶酸化ネオジウムのピークが検出されないことにより確認できる。また、該酸化物粉末のX線回折測定における主ピークは正方晶酸化ジルコニウムで、添加するネオジウム量が比較的多い場合には、立方晶酸化ジルコニウムも認められる場合がある。

【0008】 本発明で用いられる該酸化物粉末は、セリウム、ネオジウム、ジルコニウムの各イオンを含む水溶液から沈殿生成反応を用いて製造するのが好ましい。例えばセリウムとネオジウムとジルコニウムとの各硝酸塩を混合した水溶液等に、アンモニア、尿素等を添加し、必要に応じて加熱、加圧し、水酸化物等の沈殿を生成させ、得られた沈殿物を乾燥、焼成することによって製造することができる。このような製造方法を用いることにより、セリウム、ネオジウム、ジルコニウムが十分に固溶した酸化物粉末が得られることとなる。

【0009】 本発明で用いられる上記酸化物粉末は、含有する金属種としてセリウム、ネオジウム、ジルコニウムのみから成るもので十分な触媒性能向上効果が得られるが、ジルコニウム源として他の元素（例えばハフニウム）をも含む低濃度のジルコニウム塩を用いてもよい。また、セリウム、ネオジウム源として、例えばランタン、プラセオジム等を含む低濃度の塩を用いても良い。

【0010】 上記酸化物粉末を用いた排ガス浄化用触媒の製造方法としては、例えば、予め貴金属を担持したアルミナ粉末と該酸化物粉末とを湿式にて混合して水溶性スラリーを調製し、セラミックス製または金属製のモノリス担体に含浸し、乾燥、焼成する方法がある。またこの

場合、モノリス担体へは、白金あるいはパラジウムを含むスラリーを初めに浸漬し、乾燥、焼成し、次にロジウムを含むスラリーを浸漬し、乾燥、焼成することが好ましい。このような作製方法をとることで、排ガス中の被毒物質への耐毒性に優れるロジウムが表層に担持され、その結果耐毒性に優れた触媒が得られることとなる。

【0011】白金あるいはパラジウムを主として含む第1コート層中には、セリウムを主とする酸化物粉末を含有させることが好ましい。これは、白金及びパラジウムはロジウムと異なり、酸化セリウムの好ましくない相互作用が少なく、酸化セリウムと共存させるほうが好ましいとする、本発明者らの知見に基づくものである。また、ロジウムを主として含む第2コート層中には、白金及びパラジウムを同時に含んでもよい。

【0012】本発明で用いられるセリウムとネオジウムとジルコニウムを含む酸化物粉末の組成としてはセリウム金属の含有量が10～30モル%、ネオジウムが1～10モル%で、残部の60～89モル%がジルコニウムである金属の酸化物を主成分とする。ジルコニウム中に不純物としてハフニウム等も含まれる。セリウム含有量が10モル%未満では、セリウムが持つ触媒性能向上効果が十分に得られず、セリウム含有量が30モル%を越えると、セリウムの1部が固溶しきれず酸化セリウムが残存し、ロジウムの劣化を引き起こす。またネオジウムの含有量が、1モル%未満では添加効果が十分に現われず、10モル%を越えても有意な増量効果は認められない。

【0013】上記酸化物粉末の触媒への添加量として

サ ン プ ル	比表面積 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Ce-Nd-Zr酸化物 (Ce/Nd/Zr=1/1/8)	27
Ce-La-Zr酸化物 (Ce/La/Zr=1/1/3)	18
Ce-Y-Zr 酸化物 (Ce/Y/Zr=1/1/8)	20
Ce-Zr 酸化物 (Ce/Zr=2/8)	21

表1より明らかなように、熱処理後の比表面積において、ネオジウムを添加した酸化物粉末は、他のいずれの酸化物粉末よりも高いことがわかる。このような熱安定性に優れ、かつ助触媒効果に優れる酸化物粉末を用いることにより、本発明の排ガス浄化用触媒は高温耐久後の性能において優れるものとなる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例および試験例により説明する。

実施例1

市販の活性アルミナ粉末にジニトロジアンミンパラジウム硝酸水溶液を噴霧し焼成して、パラジウム担持アルミナ粉末(A)を得た(Pd 1.96重量%)。硝酸セリウムと硝酸ネオジウムと硝酸ジルコニウムの混合水溶液に、

は、触媒容量1L当たり10～100gの範囲で、モノリス担体に塗布される触媒固形分中1～50重量%であることが好ましい。添加量が1重量%未満の場合、添加効果は認められるものの、ロジウムとの接触が充分でないためロジウムとの相互作用が小さくなり、触媒性能向上効果は充分に発揮されない。また、添加量が50重量%を越えても、有意な添加量増量効果はみられない。

【0014】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒に用いる前記酸化物粉末は、正方晶酸化ジルコニウムを主とする複合酸化物を含んでなる。この酸化物粉末をロジウムを含むコート層中に添加することで、ロジウムの持つ触媒作用が向上し、その結果排ガス浄化作用が向上する。これは(i)セリウムが酸化ジルコニウム中に固溶しているためにロジウムの好ましくない相互作用が少なく、かつセリウムが元来有する触媒性能向上効果が有効に働くことと、(ii)添加されたネオジウムが該酸化物粉末の熱劣化を抑えることによると思われる。表1に、種々のジルコニウム酸化物の熱劣化の様子を知るため、本発明の実施例1で用いた酸化物粉末、および比較として作成した種々の酸化物粉末の、1000℃、4時間、空气中焼成後の比表面積値を示した。比較した酸化物粉末は、ネオジウム添加を行なわなかったもの、およびネオジウムの代わりにランタン、イットリウムのそれぞれを添加したものである。

【0015】

【表1】

アンモニア水溶液を徐々に加え、生じた沈殿を濾過し焼成して、セリウムとネオジウムとを含むジルコニウム酸化物粉末(B)を得た(Ce/Nd/Zr比=1/1/8)。また、市販の活性アルミナ粉末に硝酸ロジウム水溶液を噴霧し焼成して、ロジウム担持アルミナ粉末(C)を得た(Rh 1.1重量%)。上記パラジウム担持アルミナ粉末(A)450g、市販の酸化セリウム粉末450g、硝酸水溶液900gを磁気ボールミルに投入し、混合攪拌してスラリーを得た。このスラリーをコーディライト質モノリス担体(1.3L、400セル)に含浸し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成してコート層重量120g/L担体を得た。上記ジルコニウム酸化物粉末(B)300g、ロジウム担持アルミナ粉末(C)300g、市販の活性アルミナ粉末300g、

硝酸水溶液1000 gを磁性ボールミルに投入し、同様の方法で上記 120 g/L-担体にさらに担持し、コート層重量の合計 180 g/L-担体の(触媒-1)を得た。

【0017】比較例1

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)のうちの、ネオジウムをランタンとした酸化物粉末(Ce/La/Zr比=1/1/8)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-2)を得た。

【0018】比較例2

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)のうちの、ネオジウムをプラセオジムとしたもの(Ce/Pr/Zr比=1/1/8)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-3)を得た。

【0019】比較例3

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)のうちの、ネオジウムをイットリウムとしたもの(Ce/Y/Zr比=1/1/8)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-4)を得た。

【0020】比較例4

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、ネオジウム添加を行なわなかったセリウム、ジルコニウム酸化物粉末(Ce/Zr比=1/9)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-5)を得た。

【0021】実施例2

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、実施例1におけるジルコニウム酸化物(B)中の各成分の比率を変えたもの(Ce/Nd/Zr=2/0.5/7.5)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-6)を得た。

【0022】比較例5

実施例1におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、実施例1におけるジルコニウム酸化物(B)中の各成分の比率を変えたもの(Ce/Nd/Zr比=4/2/4)を用いた以外は実施例1と同様の方法で(触媒-7)を得た。

【0023】実施例3

パラジウム担持アルミナ粉末(A) 300 g、市販の酸化セリウム粉末450 g、市販の活性アルミナ粉末 150 g、硝酸水溶液900 gを磁性ボールミルに投入し、実施例1と同様の方法でコート層重量 120 g/L-担体を得た。実施例1は同様のジルコニウム酸化物粉末(B) (Ce/Nd/Zr比=1/1/8) 300 g、ロジウム担持アルミナ粉末(C) 300 g、パラジウム担持アルミナ粉末(A) 30

0 g、硝酸水溶液 1000 gを磁性ボールミルに投入し、同様の方法で上記 120 g/L-担体にさらに担持し、コート層重量180 g/L-担体の(触媒-8)を得た。

【0024】比較例6

パラジウム担持アルミナ粉末(A) 450 g、実施例1と同様のジルコニウム酸化物粉末(B) (Ce/Nd/Zr比=1/1/8) 300 g、市販の活性アルミナ粉末150 g、硝酸水溶液900 gを磁性ボールミルに投入し、実施例1と同様の方法でコート層重量120 g/L-担体を得た。ロジウム担持アルミナ粉末(C) 300 g、市販の活性アルミナ粉末600 g、硝酸水溶液 1000 gを磁性ボールミルに投入し、同様の方法で上記 120 g/L-担体にさらに担持し、コート層重量 180 g/L-担体の(触媒-9)を得た。

【0025】実施例4

実施例1におけるジニトロアンミンパラジウム硝酸水溶液を、ジニトロロジアンミン白金硝酸水溶液とした以外は実施例1と同様の方法で(触媒-10)を得た。

【0026】比較例7

実施例4におけるジルコニウム酸化物粉末(B)の代りに、比較例4で用いた酸化物粉末(Ce/Zr比=1/9)を用いた以外は実施例4と同様の方法で(触媒-11)を得た。

【0027】試験例

実施例1~4、比較例1~7の各触媒(触媒1~11)につき、下記条件でエンジン耐久を行った後の性能評価を行い、耐久劣化触媒のHC, CO, NO_x浄化率を測定した。性能評価結果を表2に示す。

<エンジン耐久条件>

触媒入口排ガス温度	850℃
耐久時間	30時間
エンジン	排気量 4400cc
燃料	無鉛ガソリン
耐久中入口エミッション	CO 0.4~0.6 %
O ₂	0.5±0.1 %
NO	約1000 ppm
HC	約2500 ppm
CO ₂	14.9±0.1 %

<性能評価条件>

触媒入口排ガス温度	400℃
エンジン	排気量 2000cc
燃料	無鉛ガソリン
平均空燃比(制御中心値)	14.6

【0028】

【表2】

触媒 番号	転 化 率			備 考
	HC(%)	CO(%)	NO(%)	
触媒 1	79	62	58	実施例 1
触媒 2	75	63	56	比較例 1
触媒 3	76	60	56	比較例 2
触媒 4	76	59	57	比較例 3
触媒 5	74	58	55	比較例 4
触媒 6	81	65	61	実施例 2
触媒 7	72	55	55	比較例 5
触媒 8	79	63	58	実施例 3
触媒 9	71	55	50	比較例 6
触媒 10	89	85	78	実施例 4
触媒 11	87	82	77	比較例 7

【0029】

【発明の効果】以上説明してきたようにこの発明によれば、セリウムとネオジウムとジルコニウムのイオンを含む水溶液から、沈澱生成反応を用いて製造されたジルコニウム酸化物粉末を、ロジウムを含むコート層中に添加することにより、高温耐久後の排ガス浄化性能において明らかに優れる触媒性能が得られる。これは実施例の排

ガス浄化用触媒に用いられたセリウムとネオジウムとジルコニウムを含む酸化物が、その少なくとも一部がジルコニウムを主成分とし複合化している効果によるものであることは明らかである。さらに、本発明の効果は、セリウムとネオジウムとジルコニウムの比率を好適化することで優れたものとなる。

PFS NO=89435017 CC=US

集合をクリックすると一覧を10件単位で表示します。

NO : 89 435017 CC : US

FAMILY MEMBERS

CC	PUBDAT	KD	DOC. NO.	CC	PR. DAT	YY	PR. NO.
				US	1989/11/08	89	435017
CA	1991/05/09	AA	2027422				
EP	1991/05/15	A2	427493				
	DC :	AT BE CH DE DK ES	FR GB GR IT LI LU NL SE				
EP	1991/08/14	A3	427493				
	DC :	AT BE CH DE DK ES	FR GB GR IT LI LU NL SE				
JP	1991/07/02	A2	3154635				
US	1992/08/18	A	5139992				
ZA	1992/02/26	A	9008571				

AB : DWT. C91-141995

S1	IP	6
S2	P	1
S3	U	0

⑫ 公開特許公報(A) 平3-154635

⑬ Int. Cl.³B 01 J 23/56
B 01 D 53/36

識別記号

3 0 1 A
1 0 2 B
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G
8616-4D
8616-4D
8616-4D

⑭ 公開 平成3年(1991)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 セリア含有ジルコニア支持体を含む三方転化触媒

⑯ 特 願 平2-297348

⑰ 出 願 平2(1990)11月5日

優先権主張 ⑱ 1989年11月8日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 435017

⑫ 発 明 者 サミニエル・ジェイ・ アメリカ合衆国ニュージャージー州07726 イングリッ
トースター ヌタウン ガラハドドライブ 10

⑫ 発 明 者 ハロルド・ニヌ・ラビ アメリカ合衆国ニュージャージー州07043 アッパモ
ノウィッツ トクレア・パツキンガムロード 135

⑫ 発 明 者 ジョセフ・シー・デッ アメリカ合衆国ニュージャージー州07731 ハウエル・ス
トリング バイシイボンドロード 8

⑰ 出 願 人 エンゲルハート・コー アメリカ合衆国ニュージャージー州イセリン・ウッドアベ
ポレーション ニュー 101

⑱ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明細書

1. 発明の名称

セリア含有ジルコニア支持体を含む三方転化
触媒

2. 特許請求の範囲

1) CeO_2 として計算してそしてジルコニア
及びセリアを合わせた重量を基にして約0.1～
1.5重量%のセリアをその上に有するジルコニア
支持体、並びに該ジルコニア支持体上に分散さ
れた触媒的に効果的な量の第一ロジウム触媒成分
を含有して成る触媒物質がその上に配設されてい
る担体を含有して成る触媒組成物。

2) (a) その上に分散されたロジウム触媒成分
を有するジルコニア/分散相セリア支持体、(b)
実質的に希土類酸化物を含まずそしてその上に第
一白金触媒成分を含む第一活性アルミナ支持体、
(c) その上に白金触媒成分を含むアルミナ-安定
化セリア支持体、及び(d) 実質的に希土類酸化
物を含まずそしてその上にロジウム触媒成分を含
む第二活性アルミナ支持体を含有して成る触媒物

質がその上に配設されている担体を含有して成る
触媒組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

発明の分野

本発明は、その中に含まれる汚染物を減らすた
めのガスの処理のために有用な触媒に関する。さ
らに詳細には、本発明は、一般に“三方転化(thr
ee-way conversion)”または“TWC”触媒と呼
ばれるタイプの触媒として機能することができる
改良された触媒に関する。TWC触媒は、それら
が、炭化水素及び一酸化炭素の酸化並びに窒素酸
化物の還元のような酸化並びに還元反応の両方を
実質的に同時に触媒促進する能力を有するという
点で多機能である。このような触媒は、内燃エン
ジン、例えば自動車及びその他のガソリン燃料の
エンジンからの排気ガスの処理を含む多数の分野
において利用性がある。

本発明を要約すれば、触媒組成物は、その上に
測定された量のセリアが分散されていてジルコニ

ア/分散セリア支持体を与えるジルコニア支持体、及びロジウム触媒成分を含む。ジルコニア支持体のセリア含量は、セリア及びジルコニアを合わせた重量を基にして約15重量%を超えない。生成する触媒組成物は、多分水ガスシフト(water gas shift)反応及び炭化水素のスチームリファージングを増進させることによって、その中でそれを用いられる三方酸化触媒システムの効率を増大させる。ジルコニア/分散セリア支持体上のロジウムは、触媒的に効果的な量の白金触媒成分と合わせて効果的な三方酸化触媒を与えることができる。

背景及び関連技術

一般的な背景

車及びその他のエンジン排気ガス中の未燃焼炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の汚染物に関する政府の排出基準に合格するために、適当な触媒を含むいわゆる触媒転化物(converters)が、内燃エンジンの排気ガスライン中に置かれて、排気ガス中の未燃焼炭化水素("HC")及び一酸化

炭素("CO")の酸化並びに窒素酸化物("NO_x")の還元を促進する。二つの別々の触媒メンバーまたは床、即ちNO_xの還元を促進するための第一のもの並びにHC及びCOの酸化を促進するための第二のものを、必要に応じてこれらの床の間の空気を(空気)導入と一緒に、直列に使用することができる。その代わりに、上で述べたような酸化及び還元の両方を実質的に同時に促進する単一床のTWC触媒を、その排気が処理されるエンジンの空気-対-燃料の重量比が化学量論的な比に近く保持されているならば、使用することができる。上記の目的のためには、一またはそれより多い白金族金属として、通常、高表面積の耐火酸化物支持体の上に置かれた単金属酸化物を含有して成る触媒が当該技術においてよく知られている。当該技術においてよく知られているように、この支持体は、任意の適当な担体例えば耐火セラミックまたは金属ハニカム構造の上に施された高表面積アルミナコーティングを含有して成ってよい。例えば、C.D. ケイス(Keith)らの米国特許4, 552, 732を参照せよ。当該技術において一般に"αアルミナ"または"活性アルミナ"と呼ばれるような高表面積アルミナ物質は、典型的には、1グラムあたり60平方メートル("60 m²/g")を超え、しばしば約200 m²/gまたはそれ以上までのBET表面積を示す。このような活性アルミナは、通常は、アルミナのα及びβ相の混合物であるが、またかなりの量のγ-、カッパー及びシータアルミナ相を含んでよい。ジルコニア、チタニア、アルカリ土金属酸化物例えばバリウム、カルシウム若しくはストロンチウムまたは、最も一般的には、希土類金属酸化物、例えば、セリア、ランタナ及び2またはそれより多い希土類金属酸化物の混合物のような物質の使用によって、熱劣化に対してこのような活性アルミナ支持体を安定化させることは当該技術における既知の技法である。例えばC.D. ケイスら米国特許4, 171, 288を参照せよ。

バルク(bulk)のセリアが白金族金属触媒成分のための支持体として機能でき得ること、そしてセ

リアはアルミニウム化合物の溶液による含浸及び引き続く焼(calcination)によって熱劣化に対して安定化され得ることもまた知られている。例えば、通常活性アルミナと組み合わせられたアルミニウム-安定化バルクセリアがその上に含浸された白金族金属成分のための耐火酸化物支持体として機能することを開示しているC.Z. ファン(Van)らの米国特許4, 714, 694を参照せよ。また、活性アルミナと一緒に、アルミナ-改質セリア酸化物物質並びに白金、パラジウム及びロジウムから成る群から選ばれた少なくとも一つの貴金属を含有して成る三方酸化触媒を開示しているオータ(Ohata)らの米国特許4, 708, 946を参照せよ。

粒状セリア酸化物(セリア)は他の白金族金属のための優れた耐火酸化物支持体を与えるが、触媒のある使用条件下ではロジウムとセリアの間には有害な相互作用が起きることは当該技術において知られていることである。白金のための支持体として使用されるときには、例えば、セリアは、

炭素("CO")の酸化並びに窒素酸化物("NO_x")の還元を促進する。二つの別々の触媒メンバーまたは床、即ちNO_xの還元を促進するための第一のもの並びにHC及びCOの酸化を促進するための第二のものを、必要に応じてこれらの床の間の空気を(空気)導入と一緒に、直列に使用することができる。その代わりに、上で述べたような酸化及び還元の両方を実質的に同時に促進する単一床のTWC触媒を、その排気が処理されるエンジンの空気-対-燃料の重量比が化学量論的な比に近く保持されているならば、使用することができる。上記の目的のためには、一またはそれより多い白金族金属として、通常、高表面積の耐火酸化物支持体の上に置かれた単金属酸化物を含有して成る触媒が当該技術においてよく知られている。当該技術においてよく知られているように、この支持体は、任意の適当な担体例えば耐火セラミックまたは金属ハニカム構造の上に施された高表面積アルミナコーティングを含有して成ってよい。例えば、C.D. ケイス(Keith)らの米国特許4, 552, 732を参照せよ。当該技術において一般に"αアルミナ"または"活性アルミナ"と呼ばれるような高表面積アルミナ物質は、典型的には、1グラムあたり60平方メートル("60 m²/g")を超え、しばしば約200 m²/gまたはそれ以上までのBET表面積を示す。このような活性アルミナは、通常は、アルミナのα及びβ相の混合物であるが、またかなりの量のγ-、カッパー及びシータアルミナ相を含んでよい。ジルコニア、チタニア、アルカリ土金属酸化物例えばバリウム、カルシウム若しくはストロンチウムまたは、最も一般的には、希土類金属酸化物、例えば、セリア、ランタナ及び2またはそれより多い希土類金属酸化物の混合物のような物質の使用によって、熱劣化に対してこのような活性アルミナ支持体を安定化させることは当該技術における既知の技法である。例えばC.D. ケイスら米国特許4, 171, 288を参照せよ。

セリア支持体物質の上の薄皮に分散された白金の小さな微結晶を得ることを可能にし、そしてコジウム以外の白金族金属触媒のための触媒支持体としてのバルクのセリアの使用はC. Z. ワンらの米国特許4, 727, 052中に開示されている。この特許の5項、1-36行に述べられているように、コジウムは、特に高温条件下で、セリアを含む希土類金属酸化物と反応する傾向があり、これは触媒活性に有害な影響を有する。これに関して、C. Z. ワンらの米国特許4, 678, 770もまた参照せよ。なおこの特許の開示は引用によって本明細書中に組み込まれる。

ジルコニア-支持された触媒

ガンディ(Gandhi)らの米国特許4, 233, 189(1項、48行以降)は、適当な基体の上に配設されそして、ジルコニアウオッシュコート(washcoat)の上に分散された、単独のまたは別の触媒金属と一緒のコジウム金属を有するジルコニアウオッシュコート(支持物質)を含む触媒システムを開示している。この特許の2項、25行以下

のような酸化物が存在しない場合よりもずっと高い触媒活性を有する触媒をもたらすことを述べている。2項、39-64行において、セリウム、マンガンをまたは鉄の塩の溶液による焼結されたジルコニア担体の含浸が触媒を作るための一つの技術として開示されている。2項の57-64行では、ジルコニア粉末を少なくとも一つのコジウム酸化物、マンガン酸化物または鉄酸化物粉末を含む酸化物粉末と混合し、そして混合された粉末を焼結する代わりに製造技術が開示されている。混合されたジルコニア及び酸化物粉末(例えば、セリウム酸化物粉末)を焼結する時には、約1-5重量%のアルミナをバインダとして添加する(2項、65行-3項、2行)。セリア含浸ジルコニア担体上に分散された白金若しくはパラジウム触媒成分または両方は、フジタニ特許の第2表中に示されている。

上の議論によって示されたように、白金及びパラジウム触媒成分のための支持体として機能するセリア-含浸ジルコニアの触媒組成物における

に議論されているように、ジルコニアはアルミナと比較してより低い表面積を有するが、ウオッシュコート物質中に溶けるコジウムの量は、支持体としてのアルミナの使用に比較してかなり減少する。特許権者はまた、より高い表面積の(アルミナ)ウオッシュコートの必要性は、現在のガソリンの一般的に減少した鉛及びリン含量に匹敵するものと比較してそれほど重要ではないと主張している。特許権者はまた、2項の47行から始めて、モノリス型のセラミック基体を含む一般に既知のタイプの基体を使用してよいことを開示している。

フジタニ(Fujitani)らの米国特許4, 299, 734は、1リットルの湿体あたり約1-80グラムの、少なくとも一つのコジウム酸化物、マンガン酸化物及び鉄酸化物(1項、49-57行及び2項、17-24行)を含む焼結された多孔性のジルコニア担体の上に支持された白金及びパラジウムまたはそれらの混合物を含有して成る三方化触媒を開示している。特許権者はまた、2項、12-16行で、このような酸化物の存在は、こ

利用性(米国特許4, 299, 734)並びにコジウム触媒成分のための支持体としてのジルコニアの使用(米国特許4, 233, 189)は当該技術において知られている。しかしながら、セリア支持体上のコジウムの使用は、反対の示唆(米国特許4, 708, 946)にも拘わらずよしとされていない(米国特許4, 727, 052及び4, 678, 770)。

発明の要約

本発明に従って、C=0として計算してそしてセリア及びジルコニアの重量を基にして約0.1-1.5重量%のセリア、例えば、約0.5-1.5または約2-13重量%のセリアをその上に有するジルコニア支持体、並びにこのジルコニア支持体の上に分散された触媒的に効果的な量の第一コジウム触媒成分を含有して成る触媒物質がその上に配設されている担体を含有して成る触媒組成物が提供される。

本発明の別の面においては、触媒物質はまた、触媒的に効果的な量の白金触媒成分、例えば、活

性アルミナ支持体上に分散された白金触媒成分を含む。

本発明の別の面においては、触媒組成物は、アルミナ支持体上に分散された第二ロジウム触媒成分をさらに含んでよい。

本発明のさらに別の面は、上で述べたようなとして、さらに(i)實質的に希土類酸化物、例えば、セリアを含まず、そしてその上に分散された白金触媒成分の第一部分を有する第一アルミナ支持体、及び(ii)その上に分散された白金触媒成分の第二部分を有するアルミナ-安定化セリア支持体を含有して成る活性アルミナ支持体を含む触媒組成物を提供する。

本発明のまた別の面においては、活性アルミナ支持体が、上で述べた第一及び第二アルミナ支持体に加えて、實質的に安定化するセリアを含まずそしてその上に分散された第二ロジウム触媒成分を有する第三アルミナ支持体を含有して成る触媒組成物が提供される。

本発明のなお別の面は、触媒物質が、活性アル

ミナに分散される、バルクの、即ち、粒子状または固体のジルコニア支持体を提供する。

本発明のその他の面は、以下の発明の詳細な説明中で述べられる。

本明細書中で及び特許請求の範囲中で使用される際には、“触媒成分”というときには、成分の触媒的に有効な形及びそれらの前駆体、例えば元素状金属、金属の酸化物若しくはその他の化合物若しくは錯体、または金属を含む合金若しくは混合物、または上述のものの任意の組み合わせを意味しそして含む。例えば、“白金触媒成分”というときには、白金の触媒的に有効な形またはその前駆体、例えば元素状白金金属、酸化物、その他の白金化合物若しくは錯体、または白金を含む合金若しくは混合物、または上述のものの任意の組み合わせを意味する。

発明の詳細な説明及びその特定の実施態様

発明の背景という題目での上の議論によって示したように、酸化されねばならない汚染物質(HC及びCO)並びに還元されねばならない汚染物

質(NO_x)の實質的に同時の酸化は、触媒組成物によって処理される排気ガス中のすべての三つの成分を排除または減少させるための試みを阻害化する。触媒組成物のある種の成分は、処理されるガス流の組成及び温度のような条件に依存して一つの種類または別の種類の汚染物質に関してより大きな有効性を有することは当該技術において知られている。

触媒組成物の一つの成分としてのロジウムの利用は、NO_xの還元を促進するために有効であることが知られている。セリア-含浸ジルコニア支持体上に分散されたロジウム触媒成分を触媒組成物中で利用することによって、TWC操作のための、即ち、HC、CO及びNO_xの實質的に同時の酸化のための増大した効能の触媒が得られることがここに見いだされた。本明細書中で及び特許請求の範囲中で使用されるときには、これらの汚染物質の“酸化”とは、無害な物質例えばN₂、H₂O及びCO₂へのそれらの酸化を意味する。セリア-含浸ジルコニア上のロジウムは、それによ

り、セリアがジルコニア本体または粒子中に分散される、より少ない量の高多孔性耐火金属酸化物をさらに含有して成る上で述べたような触媒組成物を提供する。結果として、高多孔性耐火金属酸化物、例えば、粉末化されたキリン石は、高多孔性物質が存在しない場合の多孔性と比べて触媒物質の多孔性を増加させる。本明細書中及び特許請求の範囲において使用されるときには、“より少ない”量の高多孔性耐火金属酸化物とは、高多孔性耐火金属酸化物が、高多孔性耐火金属酸化物及びその上に分散された耐火金属酸化物支持体(触媒成分、例えば白金及びロジウムの重量を除いて)を合わせた重量の50重量%未満を構成することを意味する。通常は、高多孔性耐火金属酸化物は、上で述べたのと同じ基準で、合わせた耐火金属酸化物の約1~20重量%、例えば5~10重量%だけを構成するであろう。

一般的には、本発明は、その上に可溶性セリウム塩が含浸されていて、それ故、か焼すると、限られた量のセリアがジルコニア本体または粒子中に分散される、より少ない量の高多孔性耐火金属酸化物をさらに含有して成る上で述べたような触媒組成物を提供する。結果として、高多孔性耐火金属酸化物、例えば、粉末化されたキリン石は、高多孔性物質が存在しない場合の多孔性と比べて触媒物質の多孔性を増加させる。本明細書中及び特許請求の範囲において使用されるときには、“より少ない”量の高多孔性耐火金属酸化物とは、高多孔性耐火金属酸化物が、高多孔性耐火金属酸化物及びその上に分散された耐火金属酸化物支持体(触媒成分、例えば白金及びロジウムの重量を除いて)を合わせた重量の50重量%未満を構成することを意味する。通常は、高多孔性耐火金属酸化物は、上で述べたのと同じ基準で、合わせた耐火金属酸化物の約1~20重量%、例えば5~10重量%だけを構成するであろう。

触媒組成物の一つの成分としてのロジウムの利用は、NO_xの還元を促進するために有効であることが知られている。セリア-含浸ジルコニア支持体上に分散されたロジウム触媒成分を触媒組成物中で利用することによって、TWC操作のための、即ち、HC、CO及びNO_xの實質的に同時の酸化のための増大した効能の触媒が得られることがここに見いだされた。本明細書中で及び特許請求の範囲中で使用されるときには、これらの汚染物質の“酸化”とは、無害な物質例えばN₂、H₂O及びCO₂へのそれらの酸化を意味する。セリア-含浸ジルコニア上のロジウムは、それによ

てCOの二酸化炭素への酸化を促進する水ガスシフト反応、並びに水素及び二酸化炭素を生成させる飽和炭化水素(HC)とH₂Oとの反応を促進するスチームリフォーミング反応の両方を促進すると信じられる。

関連技術の議論において上で指摘したように、殊に処理される排気ガス中にリーンな(酸素が多い)条件が存在する時には、ロジウムとセリアの間の望ましくない反応のために、ロジウムを希土類金属酸化物例えばセリアと接触させてTWC触媒などにおいて利用すべきではないという教示が当該技術において見られる。しかしながら、本件においては、使用されるジルコニア中に含浸されるセリアの量は、セリア及びジルコニアの合わせた重量として表して、約15重量%未満、好ましくは約10重量%未満のセリアに限定される。このようにジルコニア上に分散されたセリアの量を利用することによって、ロジウムとセリアの間の悪い反応は、意味ある程度には起きないことが見出された。さらに、セリアの存在は、ロジウム

大きせると信じられる。

本発明の一つの特定の実施態様は、触媒組成物が、NO_x還元のための良好な活性を維持するために、アルミナ支持体上に慣用的に支持された第二ロジウム触媒成分をも含むことを提供する。

本発明の触媒組成物は、それらの既知の性質のために利用されるその他の触媒成分をも含んでよい。かくして、本触媒組成物は、活性アルミナ支持体上に分散された白金触媒成分をも含んでよい。この成分は、活性アルミナの表面上に分散される比較的大きな白金微結晶を生成させ、そして飽和炭化水素の酸化のための良好な効率を有すると信じられる触媒成分を供給する。

上で述べた米国特許4,714,694中で開示されたように、セリア、例えばアルミナ-安定化セリウム酸化物支持体上に分散された第二白金触媒成分もまた、本組成物中に含まれてよい。この触媒成分は、アルミナ安定化セリアの表面上に比較的小さな微結晶として白金を分散させると信じられ、それによって一酸化炭素及び不飽和炭化

水素をジルコニア支持体上の所定の場所に保持すること及び望ましくない大きなサイズの微結晶を生成させるロジウムの焼結を防止または遅延させることを助けると信じられる。本発明の教示に従ってジルコニア上に分散された制御された量のセリアは、ロジウムの焼結に対してジルコニアを安定化させるのに役立つとして、上で示したように、スチームリフォーミング及び水ガスシフト反応を促進して、それによって触媒の効率を増大せると信じられる。かくして、本発明の触媒においては、限定された量のセリア(セリア及びジルコニアの重量を基にして15重量%未満のセリア)を含み、ロジウム微結晶が焼結する傾向を減少または排除することによって触媒の安定性を増大させるジルコニア/分散セリア支持体を与えるセリア-含浸ジルコニア支持体上にロジウム触媒成分を分散させる。これによって拘束されることを望まないけれども、ジルコニア/分散セリア支持体上のロジウムはまた、処理されるガス状流れ中の炭化水素及び一酸化炭素の両方の消費の効率を増

大する二酸化炭素及びH₂Oへの酸化に関して良好な効率を有すると信じられる触媒成分を供給する。

本発明の触媒組成物はまた、M.E.ターナー(Turner)らの米国特許4,757,045中で開示されたように、好ましくは、触媒物質の全体の多孔性を増加させる高多孔性耐火金属酸化物を含む。なお、この特許の開示は引用によって本明細書中に組み込まれる。例えば、触媒物質("ウォッシュコート")は、その上に分散されたセリア相を有するジルコニアを含む支持体及び活性アルミナ支持体を含有して成ってよい。ウォッシュコートはまた、支持体物質よりも高い多孔性の別の耐火金属酸化物を含んでよく、このような耐火金属酸化物はウォッシュコートの多孔性を増加させるのに役立つ。高多孔性耐火金属酸化物は、望ましくは、1グラムあたり約0.03立方センチメートルより大きい近接する細孔容積、1グラムあたり約2.5平方メートル未満の表面積、及び細孔サイズに関して測定される第二金属酸化物粒子が逐にお

いて少なくとも44ミクロンであるときには、その細孔容積の少なくとも約35%が少なくとも20000オングストロームの空を有する細孔によって供給されるような細孔サイズ範囲を有する。粉末化されたキン青石は、この目的によく合致する。

本発明の触媒組成物は、任意の適当な基体に、例えば、円筒状のモノリスメンバーの一つの表面からもう一つの表面に伸びる、短い平行なガス流れ通路を規定する複数の小室から成るキン青石基体のようなセラミック基体に付与されてよい。また耐火金属例えばステンレススチールで作られていてよいこのような基体は、当該技術においてはしばしば“ハニカム”または“モノリス”基体と呼ばれる。その代わりに、本発明の触媒組成物は、 α アルミナなどのペレット、球または押出物のような、耐火セラミック物質で作られた粒子状支持体上に分散された上で述べた触媒物質を含むウオッシュコートを含むよい。

触媒物質をモノリス基体、例えばキン青石基体に付与するときには、活性アルミナの最初の下塗り

本発明の特定の実施態様及びその利用が、比較組成物との比較において、以下の実施例1-3中に示される。

実施例1

基体に接着された下塗り及びそれに付与された触媒の上塗りを有する、本発明の実施態様に従う触媒を触媒Iと名付けそして以下のように製造する。

I. 下塗り

A. 活性アルミナ粉末を硝酸セリウムの水溶液によって含浸し、次に含浸された粉末を空气中で400°F(204℃)で乾燥処理しそして乾燥された粉末を空气中で900℃で焼成することによって下塗りを製造する。生成した物質は、アルミナのための熱安定剤として5重量%の酸化セリウム(CeO_2 として)を含みそして1グラムあたり約130平方メートル($\sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$)の表面積を有していた。このセリア-安定化活性アルミナフリットを、次に、モノリス基体上に塗布して、セリア-安定化アルミナの1平方インチ

りを供給することもまた好ましい。以下の実施例において述べられるようなやり方で付与されそして乾燥されるときには、活性アルミナは、キン青石またはその他の基体に強い接着性のコーティングを与える。次に、触媒物質を、下塗りの上に第二または上塗りとして付与する。これは、触媒物質の基体へのより良い接着を与えるばかりでなく、二重的に活性アルミナから成る下塗り上に上塗りを支持することによって、金属触媒成分例えば白金及びコバルトは、基体の小室を通して流れるガスが一層近付き易くなる。即ち、ガスは上塗り層を通してそして下塗り層に流れることができ、それによって増大された通路及び、有害な成分と上塗りの至るところに分散された触媒金属との増大された接触を与える。活性アルミナ下塗りは、必要に応じて、適当な熱安定剤例えばセリア及び/またはその他の希土類酸化物によって安定化されてよく、そして上塗りは、それを通るガス流れを増大させるために第二の多孔性耐火金属酸化物を含んでよい。

あたり1.5グラム($\sim 1.5 \text{ g/in}^2$)の塗布量を与えた。この基体は、コーニングガラス社によって製造されそしてそれを通して伸びる面の面積の1平方インチあたり400の小室(1平方センチメートルあたり62の小室)を有し、そして小室が實質的に四角の断面であるキン青石ハニカム支持体であった。この基体は、断面が長円形であり、長さが7.19センチメートルの寸法であり、そしてその面が8.4かける14.8センチメートルの寸法であった。この基体を安定化されたアルミナ固体の水性スラリー中に浸漬させることによってセリア-安定化アルミナを付与した。過剰のスラリーを真空空気によって小室から吹き飛ばし、そしてこのようにして処理された基体を乾燥させそして次に空气中で500℃で1時間か焼した。

II. 上塗り

B. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する活性アルミナ粉末をP1TM水酸化物のメチルエタノールアミン媒体の水溶液によって含浸することによって

上塗りの一つの成分を製造する。この結体の式は、
 $(\text{MEA})_2\text{P}(\text{OH})_6$ [式中、MEAはメチルエタノールアミンを表す] として略式に表すことができる。結体溶液は、以下に述べる白金酸塩塩量を与える濃度のものである。この白金化合物-含浸活性アルミナを酢酸の存在下でボールミル中で粉砕して、白金をアルミナ支持体上に化学的に固定して、白金金属として測定してそして白金及びアルミナ支持体の重量を基にして1.93重量%の量でその上に分散された白金触媒成分を有する第一アルミナ支持体を供給する。この第一アルミナ支持体は、熱的に安定化されていない、即ち、それは、安定化するセリア及びその他の既知の熱安定剤例えば一般に希土類金属酸化物を実質的に含まない。

C. 第二白金-含有成分は、酸化セリウム粉末を硝酸アルミニウムの水溶液によって含浸することによって製造されるアルミナ-安定化バルクセリア上に支持される。次に、この含浸された酸化セリウム粉末を空气中で125℃で乾燥しそして

のロジウムをその上に含むアルミナ支持体を生成させる。

E. ジルコニア/分散セリア相支持体を、商業的に入手できるジルコニア粉末を以下に述べるセリア塩量量を与える濃度の硝酸セリウム、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液によって含浸することによって製造する。含浸されたジルコニア支持体を空气中で125℃で乾燥し、そして次に空气中で450℃で焼く。生成するジルコニア支持体物質は、 CeO_2 として測定してそしてジルコニア及びセリアの重量を基にして10重量%の酸化セリウムを含む。この支持体を、以下に述べるロジウム塩量量を与える濃度の硝酸ロジウムの水溶液によって含浸する。含浸されたジルコニア支持体を空气中で125℃で乾燥しそして乾燥された支持体を空气中で450℃で焼く。金属として測定してそしてロジウム及びジルコニア支持体の重量を基にして0.39重量%のロジウムをその上に有するジルコニア/分散セリア支持体を生成させる。

F. キン青石基体スクラップ物質を粉砕するこ

次に空气中で約400℃で焼く。セリア上に2.5重量%のアルミナ(Al_2O_3 として測定して)を有するセリア支持体を生成させる。次に、このアルミナ-安定化セリア支持体を白金触媒成分によって含浸し、そしてステップBにおけるのと同じ溶媒及び技術を使用して、固定して、白金金属として測定してそして白金及びアルミナ支持体の重量を基にして1.93重量%の白金触媒成分の同一の塩量量をセリア支持体の上に与える。

D. その上に分散されたロジウム触媒成分を有する第二アルミナ支持体を、130 m^2/g の表面積を有する活性アルミナ粉末を以下に述べるロジウム触媒成分塩量量を与える濃度の硝酸ロジウムの水溶液によって含浸することによって製造する。含浸されたアルミナを空气中で125℃で乾燥し、次に空气中で450℃で焼く。支持体上にロジウムを熱的に固定してそして、実質的にセリア(またはその他の安定化する化合物)を含まずそして金属として測定してかつロジウム及びアルミナ支持体の重量を基にして0.39重量%

によってキン青石粉末を製造した。

G. ステップBからFまでの5つの上塗り成分の各々を、粒子の少なくとも90重量%が12ミクロン未満の径のものであるような粒径範囲まで水性媒体中でボールミル中で別々に粉砕する。次に、粉砕された粉末スラリをコーティングスリップを生成させる割合で一緒にブレンドする。

H. ステップAで得られた、それに固定された下塗りを有するキン青石基体をステップGのコーティングスリップ中に浸しそして過剰のスラリを圧縮空気によって液体の小さな吹き飛ばす。かくして浸漬された基体を空气中で125℃で乾燥し、そして次に空气中で450℃で1時間焼く。その上に乾燥された浸漬された触媒物質(「ウオッシュコート」)の上塗り及び下塗りを含む触媒組成物を生成させる。実施例1の仕上げされた触媒組成物は、0.70 g/in^2 の白金-含有アルミナ-安定化セリア支持体、0.30 g/in^2 の白金-含有アルミナ支持体、0.50 g/in^2 のロジウム-含有アルミナ支持体、0.50 g

／ in^3 のロジウム-含有ジルコニア／分散セリア支持体及び0.20g／ in^3 の分散されたキン青石から成る。

比較実施例2

触媒Ⅱと名付けられる比較触媒は、実施例1のステップEのジルコニア／分散セリア相支持体上のロジウムを、以下のようにして製造されるジルコニア-安定化セリア支持体上に支持されたロジウムによって置き換える以外は、実施例1の触媒Ⅰと同一である。その上に分散されたロジウム触媒成分を有するジルコニア-安定化セリア支持体は、商業的に入手できる酸化セリウム粉末を、以下に述べるジルコニア被覆量を与える濃度で硝酸ジルコニル、 $2\text{rO}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液によって含浸することによって製造する。含浸されたジルコニア粉末を空気中で125℃で乾燥し、次に空気中で約400℃で焼成して、 2rO_2 として測定して2.5重量%のジルコニアを含むジルコニア-安定化セリア支持体物質を生成させる。次に、この支持体物質をロジウム溶液で含浸しそして、

気ガスを触媒を通して流す標準化された4時間の老化サイクルで24時間エンジン-老化した。このエンジンは、選ばれた空気-対-燃料比を含むそして約760～815℃の最高温度まで温度を変化させてアイドリング、高速及び巡航の条件で運転される。次に、連邦規則のコード40のパート36(40CFR86)中に規定されている運転試験手順を使用して4気筒エンジンを備えたボルボ740GLE自動車で各々を評価した。触媒から漏れ出るCO、炭化水素(HC)及びNO_x放出物の1マイルあたりの総グラム数として表される運転試験手順の結果を以下に示す。

	HC	CO	NO _x
触媒Ⅰ	0.275	2.47	0.285
触媒Ⅱ	0.39	3.10	0.30

これらの結果は、触媒Ⅰ、即ち本発明に従った触媒が、ジルコニア／分散セリア相支持体上の代わりにジルコニア-含浸セリア支持体上に分散された少量のロジウムを有する以外は同一の触媒よりも、汚染物質の三つのすべての範囲に関してか

正値に上の実施例1のステップDにおいて述べられたようにして熱的に固定して、ロジウム金属として測定して0.39重量%のロジウム触媒成分をその上に含むジルコニア-安定化セリア支持体を生成させる。

実施例2の比上げされた触媒組成物は、0.70g／ in^3 の白金-含有アルミナ-安定化セリア支持体、0.30g／ in^3 の白金-含有アルミナ支持体、0.50g／ in^3 のロジウム-含有アルミナ支持体、0.50g／ in^3 のロジウム-含有ジルコニア分散セリア支持体及び0.20g／ in^3 の分散されたキン青石から成る。

実施例1の触媒Ⅰ及び実施例2の触媒Ⅱの両方とも、全部で40g／ in^3 の貴金属(白金及びロジウム)を含む、P:対Rhの重量比(金属として)は5.0である。

実施例3

実施例1の触媒Ⅰ及び実施例2の比較触媒Ⅲを、1ガロンあたり12ミリグラムのPbを含むガソリンで運転されているエンジンからのエンジン排

なりより良い結果を与えたことを示す。

実施例4

触媒Ⅲと名付けられる触媒は、実施例1(実施例1のパートA参照)において使用されたのと同じタイプのキン青石基体上に支持される単一被覆の触媒である。触媒Ⅲは以下のようにして製造される。

A. 950℃で2時間焼成されそして約120 m^2/g の表面積を示す活性アルミナ粉末を、0.5ガロンのボールミル中に入れる。このボールミルに240mlの蒸留水を加え、そしてこの混合物を1分あたり60回転(rpm)で30分間粉砕する。金属として測定して3.675グラムの白金を含む実施例1のパートBにおいて使用されたのと同じM3A白金水酸化物担体の水溶液をボールミルに添加しそして粉砕をさらに60分間続けた。その期間に、12.5mlの69%硝酸溶液をボールミルに添加しそして粉砕を続けて粒子を径が12ミクロン未満の粒径にまで減少させて、金属として測定してそして白金及びアルミナ

支持体の重量を基にして乾燥基準で1.47重量%の白金を含むアルミナ粒子の水性スラリーを生成させた。

B. アルミナ上のロジウム触媒物質は、ステップAにおいて使用されたのと同じ250グラムのアルミナ粉末を0.5ガロンのボールミル中に入れそして250mlの蒸留水を添加し、次に生成する水性スラリーを60 r.p.mで30分間粉砕することによって製造される。次に、金属として測定して1.54グラムのロジウムを含む硝酸ロジウムの水溶液をボールミルに添加しそして粉砕をさらに60分間続けた。その時間の後で、12.5%の69%硝酸溶液をミルに添加し、そして粉砕を続けて粒子を直径12ミクロン未満の粒径にまで減少させて、金属として測定してそしてロジウム及びアルミナ支持体の重量を基にして乾燥基準で0.656重量%のロジウムをその上に含むアルミナ粒子のスラリーを生成させた。

C. 0.5ガロンのボールミル中に、アルミナによって安定化された、そしてセリア及びアルミ

の70グラムを含むコーティングスリップを生成させた。実施例1(そのパートA参照)において使用されたのと同じタイプのキン膏石基体をブレンドされたコーティングスリップによって被覆した。基体をブレンドされたスラリー中に浸しそして過剰のスラリーを小室(通路)から吹き飛ばした。次に、被覆された基体を空気中で100度で16時間乾燥し、そして次に空気中で450度で1時間か焼して、1立方インチあたり約1.91グラムの乾燥されそしてか焼されたコーティングスリップ("ウォッシュコート")を含む基体を生成させた。それ故、この触媒は、1立方インチの触媒あたり約9.0グラムの触媒金属含有セリア及び1.01グラムの触媒金属含有アルミナを含んでいた。結果は、アルミナ-安定化セリア上に支持された白金、アルミナ上に支持された白金及びアルミナ上に支持されたロジウムから成る触媒IIIである。触媒IIIは、5.0のP/Rhの重量比(金属として)で40g/litの白金量(白金及びロジウム)を含む。

Aの総重量を基にして乾燥基準で2.5%のAl₂O₃を含む250グラムのセリア粉末を入れた。このボールミルに240mlの蒸留水を添加し、そしてこの混合物を60 r.p.mで30分間粉砕した。金属として測定して3.675グラムの白金を含む実施例1のパートBにおいて使用されたのと同じ活性Al₂O₃白金水酸化物結体の一面を、次に、添加しそして粉砕をさらに60分間続けた。その時間の後で、12.5%の99%硝酸溶液をミルに添加しそして粉砕を続けて粒子を直径12ミクロン未満のサイズにまで減少させた。生成したスラリーは、金属として測定してそして白金及びセリア支持体の重量を基にして乾燥基準で1.47重量%の白金を含むアルミナ安定化セリア粒子を含んでいた。

D. ステップA、B及びCにおいて得られた三つのスラリーをブレンドして、乾燥固体基準で、アルミナ上の0.656%のロジウムの45グラム、アルミナ上の1.47%の白金の31グラム、及びアルミナ-安定化セリア上の1.47%の白金

E. 触媒物Aと名付けられる2段階触媒触媒物、を、適当な小型金属製容器内部に上流位置に位置付けて触媒IIモノリスを、そして下流位置に位置付けて実施例1の触媒Iモノリスを置くことによって製造した。"上流"及び"下流"という術語は、触媒触媒物を通る排気ガス流れの方向における意味で使用される。即ち、ガス状排気流れは、順にまず"上流"触媒(触媒II)を通過してそして次に"下流"触媒(触媒I)を通過して流れる。

F. 最近開発されてまだ商業的に入手できない自動ガソリンエンジンについて、触媒物Aを、上の実施例3において引用されたのと同じ老化ナイクルを使用して約300時間老化させ、そして次に実施例3において引用された運転試験手順("FTP")に従って評価した。FTPの結果を、開発中のエンジンのための触媒触媒物に関する所望の目標値と比較して以下に示す。

1 マイルあたりの排気中のグラム数

	H C	C O	N O _x
酸化物 A	0.197	1.29	0.14
号燃焼	0.237	2.33	0.28

このデータは、すべての範囲で目標要件に容易に合格した結果が酸化物 A によって達成されたことを示す。

本発明を、その特定の好ましい実施態様に関して詳細に説明してきたけれども、上記のものを従うそして理解すれば、本発明及び添付の特許請求の範囲の精神及び範囲内に入るその変更ができることは当業者にとって明らかであろう。

本発明の三なる特徴及び態様は以下の通りである。

1) CeO_2 として計算してそしてジルコニア及びセリアを合わせた重量を基にして約 0.1 ~ 1.5 重量%のセリアをその上に有するジルコニア支持体；並びに該ジルコニア支持体の上に分散された触媒的に効果的な量の第一ロジウム触媒成分

の触媒組成物。

8) 触媒物質が、(1) 実質的に希土類酸化物を含まずそしてその上に分散された白金触媒成分の第一部分を有する第一活性アルミナ支持体、及び (2) その上に分散された白金触媒成分の第二部分を有するアルミナ-安定化セリア支持体を含有して成る、上記 1 または 2 に記載の触媒組成物。

9) 触媒物質が、(3) 実質的に希土類酸化物を含まずそしてその上に分散された第二ロジウム触媒成分を有する第二活性アルミナ支持体をさらに含有して成る、上記 8 に記載の触媒組成物。

10) 触媒物質が、担体に浸透された下塗りの上に積たわる上塗りを含有して成り、該下塗りが安定化アルミナ支持体を含有して成る、上記 3 に記載の触媒組成物。

11) 下塗りが、セリア-安定化アルミナ支持体を含有して成る、上記 10 に記載の触媒組成物。

12) (a) その上に分散されたロジウム触媒成分を有するジルコニア/分散用セリア支持体、(b) 実質的に希土類酸化物を含まずそしてその上に

を含有して成る触媒物質がその上に配設されている担体を含有して成る触媒組成物。

2) ジルコニア支持体が約 0.5 ~ 1.5 重量%のセリアを含む、上記 1 に記載の触媒組成物。

3) ジルコニア支持体が約 2 ~ 1.3 重量%のセリアを含む、上記 1 に記載の触媒組成物。

4) 触媒的に効果的な量の白金触媒成分をさらに含む、上記 1 に記載の触媒組成物。

5) その上に白金触媒成分が分散されている第一活性アルミナ支持体をさらに含む、上記 4 に記載の触媒組成物。

6) 触媒物質が、活性アルミナ支持体またはジルコニア支持体のどちらかより大きな多孔性を有しそしてそれ故に高多孔性耐火金属酸化物が存在しない場合の多孔性と比較して触媒物質の多孔性を増加させるより少ない量の高多孔性耐火金属酸化物をさらに含有して成る、上記 5 に記載の触媒組成物。

7) 第二活性アルミナ支持体の上に分散された第二ロジウム触媒成分をさらに含む、上記 4 に記

第一白金触媒成分を含む第一活性アルミナ支持体、(c) その上に白金触媒成分を含むアルミナ-安定化セリア支持体、及び (d) 実質的に希土類酸化物を含まずそしてその上にロジウム触媒成分を含む第二活性アルミナ支持体を含有して成る触媒物質がその上に配設されている担体を含有して成る触媒組成物。

13) 触媒物質が、活性アルミナ支持体またはジルコニア支持体のどちらかより大きな多孔性を有しそしてそれ故に高多孔性耐火金属酸化物が存在しない場合の多孔性と比較して触媒物質の多孔性を増加させるより少ない量の高多孔性耐火金属酸化物をさらに含む、上記 12 に記載の触媒組成物。

14) ジルコニア/分散セリア用支持体が、 CeO_2 として計算して約 0.5 ~ 1.5 重量%のセリアを含む、上記 12 に記載の触媒組成物。

15) 触媒物質が、安定化アルミナ支持体を含有して成る下塗りの上に積たわる上塗りを含有して成る、上記 12、13 または 14 に記載の触媒組成物。